## JP59080459

**Publication Title:** 

WATER-ABSORBING POWDERY RESIN COMPOSITION

Abstract:

Abstract of JP59080459

PURPOSE:To prepare a composition resistant to blocking caused by moisture absorption, capable of keeping the powdery form even after being left for a long period, and keeping the water-absorptivity, by adding the powder of a compound selected from hydrated silicon dioxide, hydrated aluminum oxide, hydrated titanium oxide, etc. to a water-absorbing resin powder. CONSTITUTION:Dry powder of a water-absorbing resin is compounded with the powder of a material selected from hydrated silicon dioxide, hydrated aluminum oxide, hydrated titanium oxide, their anhydride, and inorganic substance containing the above materials as main component. The water-absorbing resin is the one capable of absorbing >=about 10 times weight of deionized water based on the own weight of the resin, preferably crosslinked polyacrylic acid salt. The particle size of the inorganic powder is <=10mum, and the amount of the inorganic powder is 0.01-10wt%, preferably 0.1-5wt%, based on the resin powder. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of http://v3.espacenet.com

### 19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# ⑩ 公開特許公報(A)

昭59—80459

(f) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 L 33/02

識別記号

庁内整理番号 7142-4 J 43公開 昭和59年(1984)5月9日

C 08 L 35/02 C 08 K 3/22 5/54

CAM CAM 6681—4 J 6681—4 J

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

### **匈吸水性樹脂粉末組成物**

②特 願 昭57—191517

②出 願 昭57(1982)10月29日

@発 明 者 蒔田宗治

高槻市千代田町 1-1-411

⑫発 明 者 谷奥勝三

奈良県宇陀郡榛原町萩原128-

1

⑩発 明 者 當田隆康

大阪市鶴見区茨田諸口町3丁目

1 -23

⑫発 明 者 今井敏之

大阪市鹤見区茨田諸口町3丁目

1 —23

⑩発 明 者 大島信幸

大阪市鶴見区茨田諸口町3丁目

1 - 23

⑪出 願 人 荒川化学工業株式会社

大阪市東区平野町1丁目21

邳代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

#### 明 細 音

発明の名称 吸水性樹脂粉末組成物 特許翻求の範囲

① 吸水性樹脂乾燥粉末に、含水二酸化ケイ素、 含水酸化アルミニウム、含水酸化チタン、之等 の無水物並びに之等を主成分として含有する無 機物質から選ばれた少なくとも1種の粉末を混 合したことを特徴とする吸水性樹脂粉末組成物。発明の詳細な説明

本発明は吸水性樹脂粉末組成物、詳しくは吸水性樹脂特有の吸湿性(ブロッキング性)を改善した新しい吸水性樹脂粉末組成物に関する。

吸水性樹脂は近年、生理用品、衛生用品、保水剤、脱水剤、汚泥凝固剤、増粘剤、結腐防止剤さらに各種薬品のリリースコントロール剤などの種々の用途に利用されている。

これら吸水性樹脂としては、澱粉ーアクリルニトリルグラフト国合体の加水分解物、カルポキシ

メチルセルロース、ポリアクリル酸塩架橋物、その他ポリピニルアルコール系、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系などが知られており、之等の中で、吸水能および品質安定性ともに優れた樹脂として、ポリアクリル酸塩架橋物が有望視されている。

磁加して外部加熱を行なうととなく重合反応を行なわせると共に水分を気化させる乾燥した吸水性 樹脂の製造方法(特顧昭 57-128266号)を確立した。

しかして本発明者らは引き続き、鋭度研究を重ねた結果、上配各種吸水性樹脂は、その種類や製

- 8 -

本来の吸水能は全く低下させることなく、その吸湿性(プロツキング性)が顕著に改善されている。即ち該組成物はこれを放置するもプロツキングするとがなく、極めて優れた粉体流動性を具備し、その取扱い性も良好であり、従来吸水性樹脂が用いられている分野において非常に有効に利用できる。

法により多少の相違はあるが、経じてその本来の 吸水館に依存して、吸湿性があり、比較的速やか に吸湿してプロツキングを起し、粉末形態での使 用を困難ならしめたり、その取扱いが困難となる 欠点を有することを認めた。

本発明はこの吸水性樹脂特有の欠点である吸湿性殊に吸湿によるブロッキング性を解消し、段期間放置後も製造直後の粉末形態を保持し、しかも吸水性樹脂本来の吸水能は全く低下させない新しい吸水性樹脂粉末組成物を提供するものである。

即ち本発明は吸水性樹脂乾燥粉末に、合水二酸化ケイ素、合水酸化アルミニウム、合水酸化チタン、之等の無水物並びに之等を主成分として合有する無機物質から選ばれた少なくとも1種の粉末を混合したことを特徴とする吸水性樹脂粉末組成物に係る。

本発明の吸水性樹脂粉末組成物は、上記特定の無機質粉末を配合したことに基づいて吸水性樹脂

- 4 -

れるポリアクリル酸塩架積物は最適である。

以下との特に好ましいポリアクリル酸塩架積物の製法につき詳述する。

特開昭59-80459 (3)

CHB

CHB

(式中Xはエチレン、プロピレン、2ーヒドロキシプロピレン、

**-7-**

の約 0.0 0 1 ~ 0.3 重量%、好ましくは 0.0 0 5 ~ 0.1 重量%の範囲で有利に用いられ、これにより目的とする吸水能に優れたポリアクリル酸塩架橋物の乾燥固体を収得できる。

+CH2 CH2 O→n CH2 CH2 - 又は+CH2 - CH-O→m CH2 - CH- 基を示し、n及びmは5~40の整数を示す。)

該一般式(I)の化合物は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリ

などのポリオール類とアクリル酸又はメタクリル酸との反応により得られる。

CH2=CH HC=CH2

 $O = C - NH + CH_2 CH_2 NH \rightarrow C = O$ 

(式中ℓは2又は3を示す。)

数一般式のの化合物は、例えばジェチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアルキレンポリアミン類とアクリル酸との反応により得られる。

上記ジビニル系化合物は、通常調製される混合 単量体水溶液中のアクリル酸カリウム塩又は場合 によつてはこれと遊離のアクリル酸との合計重量

**– 8 –** 

上記重合反応開始剤の凝加による重合反応及び水分の気化は、より有利には、混合単量体加温水溶液に重合反応開始剤又はその水溶液の所定量を

磁加限合し、この混合液を移動するベルト上に流 下延展させることにより実施される。重合反応開 始和を水溶液の形態で用いる場合、得られる混合 液中のアクリル酸塩濃度が前述した 5 5 ~ 8 0 重 量 % の範囲を下回らないようにしなければならない。また上記ベルト上への混合液の流下に当つて は、酸ベルトの混合液流下部分に更に重合反応開 始剤を配置しておくこともできる。

上記混合単量体加温水溶液への重合反応開始剤の重合によれば、混合後極めて速やかに重合反応が開始され、短時間に、通常約30秒から10分程度で反応は完結する。しかもこのの方式はこの重合熱により地であり、反応系はこの重合地によりであり、クロより他に何ら加熱等をつてわずとも急速に気化蒸発し、所望の低合水率の合体の分類により若干異なるが通常のであり、反応条件等により若干異なるが通常のであり、反応条件等により若干異なるが通常を対し、反応条件等により若干異なるが通常を対し、反応条件等により若干異なるが通常を対し、反応条件等により方法を対し、反応条件等により方法を対しているが通りによりでは、反応条件等によりでは、反応条件等によりでは、反応条件等によりでは、反応条件等によりでは、反応条件等によりでは、反応条件等によりでは、反応条件等にあるが通常を表します。

-11-

の方法における上記特定の溶剤としては、例えば メタノール、エタノール、nープロパノール、ア セトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、 nーヘキサン、nーヘプタン、ベンゼン、トルエ ン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらは 前記単量体に対して 0.5 ~ 1 5 重量 %好ましくは 1~10 重量%となる量で用いられる。

本発明に用いる上記吸水性樹脂は、粉末状である限り、特にその形状、大きさ等に制限はないが、通常約10~600メツシュの粒子径を有するのが好ましい。

本発明組成物を構成する他方の必須成分とする無機質粉末は、含水二酸化ケイ素、含水酸化アルミニウム、含水酸化チタン、之等の無水物並びに之等を主成分として含有するものから選択される。上配各無機化合物は、その結晶系に制限はなく、例えば酸化アルミニウムでは α型、β型、γ型のいずれも同様に有効に利用できる。また酸化チタ

15 %以下、より好ましくは約10 %以下であり、 これは引き続き何らの乾燥工程を要することなく、 単に常法に従い粉砕等を行なうのみで所望の粉末 製品とすることができる。

かくして上記方法によれば極めて迅速且つ容易 に通常合水率が15%以下の乾燥固体状態のポリ アクリル酸塩架積物を収得できる。核重合体中に 残存する単量体は、重合体に対し僅か2000ppm 以下であり、重合率も極めて良好である。

かくして得られる重合体乾燥固体は、これを引き続き通常の粉砕機等を用いて容易に粉末化する ことができる。

またポリアクリル酸塩架橋物の好ましい第二の 製法(特顧田 5 7-1 2 8 2 6 6 号)は、上記第一の 方法における混合単量体の加湿水溶液の調製に当 り、更に沸点 4 0~1 5 0° Cの有機溶剤を必須成 分として利用する点を最大の特徴とし、その他は 基本的には、ほぼ同様にして実施される。該第二

-12-

ンは TiO、Ti 2O8、TiO2 のいずれであつてもよい。 更に之等の含水物の含水量も特に限定はなく、例 えば酸化アルミニウムでは Al 2O8・H2O、Al 2O8・2H2O、 Al 2O8・3H2Oが、酸化チタンでは TiO2・H2O、TiO2・2H2O 等が同様に用い得る。

0.01~10重量%、好ましくは約0.1~5重量%とされ、これにより本発明所期の効果を癸し得る。勿論上記範囲を上回る量の添加も可能であるが、この場合製品中の吸水性樹脂粉末自体がそれだけ少なくなり、本発明組成物の見掛けの吸水能が低下する(同一用途にそれだけ多くの組成物の使用が必要となる)不利がある。また上記無機質粉末は、通常入手される粉末形態のまま使用できるが、好ましくはその粉末粒子径は約10μm以下であるのがよい。

本発明組成物は、単に上記吸水性樹脂粉末に、上記特定の無機質粉末の所定量を均一に混合(粉末混合)することにより開製される。混合方法は粉末混合に通常用いられる各種の操作、代表的には機械的混合操作によることができる。

かくして得られる本発明組成物は、吸水性樹脂 本来の吸水能は全く変化させることなく、その吸 湿性(プロツキング性)を顕著に改善されており、

- 1 5 --

ーメチレンピスアクリルアミドの合計重量、以下間に、に対し 0.5 重量%)及び亜硫酸水素ナトリウムの 3 0.6 %水溶液 1.7 g (0.5 重量%)を混合し、混合液をエンドレスの移動ベルト上に厚さ約10mmの層状に流下延展させる。約30 秒後、重合反応が開始され、該反応は約1分間で完結する。その間の最高温度は約120°Cである。

かくして含水率11%、残存単量体濃度1200 ppmのポリアクリル酸カリウム架橋物の帯状乾燥 固体を得る。これは粉砕機により粉砕することにより粉末化される。得られる粉末の吸水能は脱イオン水の場合450であり、1%食塩水の場合60であつた。尚この吸水能は、得られる重合体粉末19(絶乾重量例を求めることにより評価されるものである。

谷考例 2 ~ 9

参考例1において調製される混合単量体の濃度、

例えば生理用品、紙おむつ、使い捨てぞうきん等の衛生用品や農林園芸関係の保水剤、諸工業用脱水剤、汚泥凝固剤、増粘剤、建材の結構防止剤、 更に各種薬剤のリリースコントロール剤等の各種 用途に非常に有効に利用できる。

以下本発明を更に詳しく説明するため吸水性樹脂の製法を参考例として挙げ、次いで実施例を挙げる。

#### 参考例1

アクリル酸 7 2.1 タを脱イオン水 2 2.2 タに加え、 更にこれに中和剤として純度 8 5 %の水酸化カリ ウム 4 9.5 タと、ジビニル系化合物として N, Nー メチレンピスアクリルアミド 0.0 1 タとを順次縁加 し、混合単量体濃度 7 0 運量 %のアクリル酸カリ ウム水溶液(中和度 7 5 %)を調製する。

上記で開製された水溶液を 70°C に保温し、 2.れに過硫酸アンモニウムの 18%水溶液 2.99 (アクリル酸カリウム、遊離アクリル酸及び N, N

· **- 1 6 -**

その保温温度条件、用いるジビニル系化合物(N,Nーメチレンピスアクリルアミド)の使用量、中和知の種類とその使用量(中和度)並びに重合反応開始剤とする過硫酸アンモニウム(APSと略す)及び亜硫酸水素ナトリウム(SPSと略す)の混合単量体に対する使用量のいずれか少なくとも1種を下記第1表に示す通り変化させ、同様にして重合体を得る。尚第1表には参考例1のものをも併記する。

第 1 接

			-	•			_
<b>容</b> 考例	混合単量 体濃度	保温温度	ジピニル 系化合物	開始剤濃	度(重量%)	ch Zo chi	ele Ser sis
NO.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(°C)	(重量%)	APS	SPS	中和废	中和度
1	7 0	70	0.01	0. 5	0. 5	кон	7 5
2	6 0	7 0	0, 0 1	0. 5	0.5	ti	#
3	7 0	7 5	0.01	0. 5	0. 5	Ħ	Ħ
4	7 0	70	0.03	0.5	0.5		N
5	7 0	7 0	0.05	0, 5	0.5	ŧi	
6	7 0	70	0.10	0.5	0. 5		.,,
7	7 0	7 0	0.01	0.8	0.8	ø	#
8	7 0	7 0	0.01	1.0	1.0	, i	4
9	7 0	70	0.01	0. 5	0.5	<i>n</i>	n

表中ジビニル系化合物の使用量は、配合単量体 (アクリル酸カリウム、遊離アクリル酸及び眩ジビニル系化合物)中の重量%により表示し、また 関始剤濃度は上配混合単量体と眩開始剤との経度 量(固類分換算)中の開始剤重量%により表示す るものである。

得られた各重合体(ポリアクリル酸カリウム架 機物)の乾燥固体の含水率及びこれを参考例1と 同様に粉末化後の粉末を、脱イオン水及び1%食 塩水に添加して求めた吸水能を下記第2表に示す。

第 2 表

参考例 NO.	含水率(%)	股 水 館		
	B 30 4 ( 70 )	脱イオン水	1%食塩水	
1	1 1	4 5 0	6 0	
2	1 5	5 3 0	6 5	
3	. 8	500	6 3	
4	1 1	4 2 0	5 7	
5	1 3	3 6 0	5 5	
В	1 2	2 8 0	4 8	
7	1 0	4 6 0	5 5	
8	1 1	4 5 0	5 5	
. 9	1 1	4 2 0	5 4	

- 1 9 -

第 3 表

製造例 NO.	1 0	1 1	1 2	1 3
有機溶剤	アセトン	エタノール	ベンゼン	テトラヒド ロフラン
吸水能(倍) 1%食塩水				
10#9	7.3	6 8	7 0	7 6
3 0 ₺	8 3	8 2	8 5	8 5
15分	9 7	9 3	9 4	9 6
脱イオン水				
1059	6 2 0	690	600	690
3 0 €⊅	900	910	8 8 0	9 2 0
1 5 分	960	980	900	980

実施例 1

上記参考例1で得たポリアクリル酸カリウム架構物粉末(粒径約50~200メツシュ)100 重量部に、酸化ケイ素(SiO2、粒径約12mμ)を0.2~5.0 重量部の範囲で夫々粉体混合して本発明組成物(試料 No. 1~5)を得た。 **参考例10~13** 

アクリル酸 7 2.1 g を脱イオン水 1 8.0 g、固形水酸化カリウム(合水率 4 %) 4 0.9 g 及び 第 3 要に記載の各種溶剤 5.2 g (対モノマー 5 %に相当)を混合し 7 5° C に加湿しておく。このモノマー水性液及び 2,2′ーアゾピス(2 ーアミジノブロバン)塩酸塩の 1 0 %水溶液 4.0 g を混合し、ただちにエンドレスの移動ベルト上に厚さ 5 mm に流下延展させる。約 1 5 秒後重合反応が始まり約 3 0 秒で完結した。その間の最高温度はいずれも 1 3 0 ~ 1 3 5° C であつた。

かくしてポリアクリル酸カリウム架構物の乾燥した帯状物を得た。これを粉砕して20~100 メッシュの粉末とした。いずれも含水率は4~6 %であつた。

これらの粉末各 0.1 g を精秤し、脱イオン水または1%食塩水に10秒、30秒及び15分間浸渍後の吸水館を測定した。結果を第3波に示す。

**- 10 -**

得られた各屆合粉末試料につき、以下の通り粉体流動性試験を行なつた。即ち各試料を25°C、75%RH等囲気中で24時間放置後、之等を内径の42mm、高さ90mmで、2.5%~18mmがの範囲異なる5種の孔径をもつガラス製テスト用じようどに入れ、各じようどをオリフィスを下方に無直に恐吊し、オリフィスから流出する試料の流出状態を目視で判定し、以下の基準により評価した。〈流動性評価〉

- 1 …オリフイス孔径 2.5mmgのじようごより流 出する(粉体流動性非常に良好)
- 2 …オリフィス孔径 5 mm gのじようごより流出する(粉体流動性良好)
- 3 … オリフィス孔径 8 m m Ø の じよう ごより 流出 する ( 粉体流動性全体として良好 )
- 4 …オリフイス孔径 1 2mm Øのじようごより流 出する(粉体流動性充分)
- 5 … オリフイス孔径 1 8mm gのじようごより流

#### 出する(粉体流動性不足)

6 … オリフィス孔径 1 8 m m Ø の じよう ごより流 出しない(粉体流動性不充分)

箱果を下記第4 表に示す。尚第4 表には比較の ため酸化ケイ紫無添加の場合を併記する。

第 4 表

試料 NO.	酸化ケイ素添加量(wt%)	流動性
1	0. 2	3
2	0. 5	2
3	1. 0	1
4	2. 0	1
5	5. 0	1
比較	0 (無縁加)	6

#### 奥施例2~9

実施例1において酸化ケイ素に代え、下配第5 表に示す各無機質粉末の夫々所定量を用い同様に して本発明組成物を得た。得られた各試料につき、 同様にして行なつた粉体流動性試験の結果を第5

- 2 8 -

ーアクリロニトリル系吸水樹脂)及び市販吸水樹脂 B (「アクアキープ 1 0 S H 」、製鉄化学社製、ポリアクリル酸ナトリウム系吸水樹脂)の夫々を用い、酸化ケイ素の添加量を 1.0 重量%と一定として、同様にして本発明組成物を得た。

各組成物につき実施例1と同一試験を繰り返した結果を下配第6 表に示す。尚各吸水樹脂を失々単独で試験した比較試験の結果、いずれの樹脂も流動性は6の評価であつた。

丧に併記する。

第 5 表

実施例	無	機 質 粉 宋		-,	200 GEL 501-
NO.	種類	組成	粒径	跋加量 (wt%)	流動性
2	ホワイトカーポン	SiO2·nH2O	約10μ	0.5	3
3	ar .	Ħ	a a	1.0	2
4	酸化アルミニウム	A&208	20 m µ	0. 5	1
5	ø		. **	1.0	1
6	酸化チタン	TiO2	30 mμ	0.5	1
7	a	"		1.0	1
8	カオリン	A \$208 - 25 102 - 2H2O	約20μ	1.0	3
9	クレー	A 208 · 4S i O2 · H2O	約30μ	1.0	2

#### 奥施例10~23

実施例1において、参考例1で得たポリアクリル酸カリウム架構物粉末に代え、参考例2~13で得たポリアクリル酸カリウム架構物粉末(粒径20~100メツシュ)、市販吸水樹脂A(「サンウェットIM-1000」、三洋化成社製、澱粉

-24-

館 6 歩

M NO.	吸水性樹脂	流動性
1 0	参考例2で得た樹脂	1
1 1	<b>" 3</b> - "	1
1 2	" 4 W	1
1 3	<i>"</i> 5 <i>"</i>	1
1 4	# 6 #	1
1 5	" 7 »	1
1 6	<b>"</b> 8 "	1
1 7	, 9 ,,	1
1 8	" 10 "	1
19	. " 11 "	1
2 0	" 12 "	1
2 1	<b>4</b> 13 #	1
2 2	「サンウエツト IM-1000」	1 1
2 3	「アクアキープ 105M 」	1

上配第4表乃至第6表に示す結果より明らかな通り、本発明組成物は、その粉体流動性が極めて改善されており、吸水性樹脂単独に見られる如き吸湿性(プロツキング性)が認められないことが判る。

(以上)